

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/055944 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 51/00**,
C08F 290/06, 291/00, 265/00, 265/10, A01N 37/12

am Main (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Mickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). **ZERRER,**
Ralf [DE/DE]; Karolingerring 10, 63791 Karlstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14367

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2002 (17.12.2002)

(74) **Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus**; European Patent At-
torney, Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizen-
zen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): BR, CA, CN, ID, IL, JP,
KR, MX, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 902.3 22. Dezember 2001 (22.12.2001) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von*
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **MEYER, Gerd,**
Roland [DE/DE]; Hostatostrasse 45, 65929 Frankfurt

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** CRYSTALLIZATION INHIBITOR FOR PLANT-PROTECTIVE FORMULATIONS

(54) **Bezeichnung:** KRISTALLISATION SINHIBITOR FÜR PFLANZENSCHUTZ-FORMULIERUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of polymers on the basis of acrylamide propyl methylene sulfonic acid (AMPS) and macromonomers as crystallization inhibitors for plant-protective formulations. The polymers prevent the pesticides (herbicides, insecticides, fungicides, acaricides, bactericides, molluscides, nematocides, and rodenticides) contained in the plant-protective formulations from crystallizing. Said polymers are particularly useful in emulsifiable concentrates (EC) and suspension concentrates (SC).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren auf Basis von Acrylamidopropylmethylen-sulfon-säure (AMPS) und Makromonomeren als Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-Formulierungen. Die Polymere verhindern ein Auskristallisieren der in den Pflanzenschutz-Formulierungen enthaltenen pestiziden Wirkstoffe (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide). Besonders vorteilhaft ist die Verwendung im Falle von emulgierbaren Konzentraten (EC) und Suspensionskonzentraten (SC).



WO 03/055944 A1

Beschreibung

Kristallisationsinhibitor für Pflanzenschutz-Formulierungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Copolymeren auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) bzw. deren Salzen und Makromonomeren als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.
- 10 Pestizide Wirkstoffe mit überwiegend hydrophoben Gruppen und geringer Polarität sind in Wasser kaum lösliche Verbindungen. Die Formulierungsmöglichkeiten sind im wesentlichen auf emulgierbare Konzentrate (EC) und Suspensionskonzentrate (SC) eingeschränkt. Diese werden vom Anwender mit Wasser auf die gewünschte Spritzkonzentration verdünnt und ausgebracht.
- 15 Wichtig für die notwendige Lagerstabilität der konzentrierten wässrigen Suspension ist eine feinteilige, konstante Partikelgröße der festen Wirkstoffe. Kristallisation führt zur Bildung größerer Partikel und damit zu Sedimentation und Bodensatzbildung, die die erforderliche gleichmäßige Verdünnbarkeit des Konzentrates verhindern und evtl. auch das Filter und Düsensystem verstopfen.
- 20 Eine etwas andere durch Kristallisation bedingte Schwierigkeit tritt mit emulgierbaren Konzentraten auf. Diese normalerweise wasserfreien Konzentrate werden ebenfalls vom Anwender mit Wasser auf die gewünschte Spritzkonzentration verdünnt. Durch Wasserlöslichkeit des verwendeten organischen Lösemittels kann es dann zu starker Kristallisation der
- 25 Wirksubstanzen in der Spritzbrühe kommen. Effizienzverlust der Wirksubstanzen, Verstopfungsgefahr für Filter- und Düsensysteme und ein hoher Reinigungsaufwand sind die Folge.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Polymere auf Basis von

30 Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und Makromonomeren hervorragend als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutzmittel geeignet sind. Dabei verhindern die Polymere ein Auskristallisieren der in den Pflanzenschutz-

Formulierungen enthaltenen pestiziden Wirkstoffe (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide). Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- 5 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
- 10 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und
- 15 C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.
- 20 Bevorzugt enthalten die Makromonomeren B) einen hydrophilen Teil der auf Polyalkoxiden, bevorzugt Polyethylenoxiden und /oder Polypropylenoxiden, basiert.

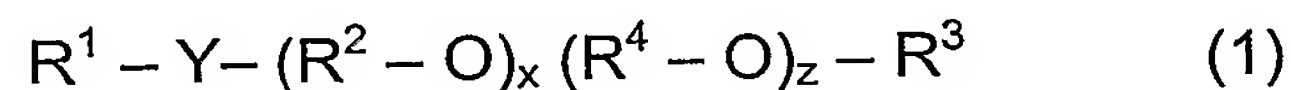
Als Salze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) eignen sich

25 bevorzugt die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammonium-Salze, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig voneinander (C₁-C₂₂)-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich von C₂ bis C₁₀ variieren

30 kann. Ebenfalls geeignet sind ein- bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad.
Als Salze besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammonium-Salze.

Der Neutralisationsgrad der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) beträgt bevorzugt 70 bis 100 Mol-%.

- Bevorzugt handelt es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS).
 Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren B) um solche der Formel (1)



worin

- 10 R^1 für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- [d.h. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$], Methacryl- [d.h. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$], Senecieryl- oder Crotonylrest;
 R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen;
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1;
- 15 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
 R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen $(\text{C}_1-\text{C}_{100})$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ -Kohlenwasserstoffrest, steht.
- 20 R^1 steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest.
 R^2 und R^4 stehen besonders bevorzugt für einen C_2 -oder C_3 -Alkylen-Rest.
 x und z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1. Insbesondere bevorzugt gilt $5 \leq x+z \leq 50$.
- 25 R^3 steht besonders bevorzugt für einen aliphatischen $(\text{C}_4-\text{C}_{22})$ - Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt $(\text{C}_{10}-\text{C}_{22})$ -Alkyl- oder Alkenylrest;
 einen Phenylrest;
 einen $(\text{C}_1-\text{C}_{22})$ -Alkylphenylrest, bevorzugt (C_1-C_9) -Alkylphenylrest, besonders bevorzugt (C_1-C_4) -Alkylphenylrest, insbesondere bevorzugt sec-Butyl- oder
- 30 n-Butyl-Alkylphenylrest;
 einen Poly $((\text{C}_1-\text{C}_{22})\text{alkyl})$ phenylrest, bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_9)\text{alkyl})$ phenylrest, besonders bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl})$ phenylrest, insbesondere bevorzugt

Poly((sec-Butyl)phenylrest, ganz besonders bevorzugt Tris(sec-Butyl)phenylrest oder Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest [d.h. Poly(phenylethyl)phenylrest], besonders bevorzugt Tristyrylphenylrest [d.h. Tris(phenylethyl)phenylrest].

5

Insbesondere bevorzugt als Reste R^3 sind 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylreste und 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylreste.

Die Herstellung der Makromonomeren B) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung reaktiver Derivate ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt der Methacryl- oder Acrylsäure, mit den entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen, gegebenenfalls alkoxylierten, Alkyl- oder Arylresten. Auch die ringöffnende Addition an die jeweiligen Carbonsäureglycidylester ist möglich.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymere noch weitere olefinisch ungesättigte Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltige Comonomere C).

Bevorzugt als Comonomere C) sind olefinisch ungesättigte Säuren oder deren Salze, bevorzugt mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt

20 Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Seneciosäure bzw. deren Salze. Bevorzugte Gegenionen sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Dialkylammonium-,

25 Trialkylammonium- und Tetraalkylammonium-Ionen, worin die Substituenten der Amine unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich C_2 bis C_{10} variieren kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad, sowie
30 entsprechende Säureanhydride (auch gemischte) eingesetzt werden. Der Neutralisationsgrad der optionalen olefinisch ungesättigten Säuren C) kann 0 bis 100 %, bevorzugt 70 und 100 Mol-% betragen.

Weiterhin geeignet als Comonomere C) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt Acryl- und Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und Seneciosäure, mit aliphatischen, aromatischen oder cyclo-aliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

- 5 Ebenfalls geeignete Comonomere C) sind offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, bevorzugt N-Vinylformamid (NVF); N-Vinylmethylformamid; N-Vinyl-methylacetamid (VIMA); N-Vinylacetamid; N-Vinylpyrrolidon (NVP); N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, 10 N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid und Hydroxypropylmethacrylamid. Ebenfalls geeignet sind Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und 15 Methacrylamidoglykolsäure; [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und [(2-Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (APTAC); 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen; Diallyldimethyldimethylammoniumchlorid (DADMAC); Stearylacrylat; 20 Laurylmethacrylat; und/oder Tetrafluorethylen.

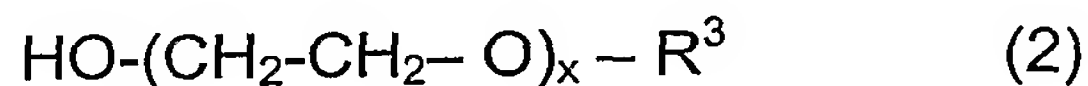
- Auch geeignet sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate wie Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat; Allylverbindungen, z.B. Allyl(meth)acrylat, 25 Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

- Besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch 30 radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS) und/oder dem

Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethyleacetamid und Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

20. Insbesondere geeignet als Makromonomere B) sind Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe

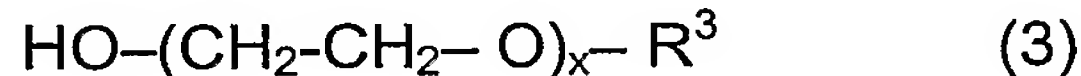
(C ₁₀ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten	(Genapol [®] C-080);
C ₁₁ -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten	(Genapol [®] UD-080);
(C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten	(Genapol [®] LA-070);
25 (C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten	(Genapol [®] LA-110);
(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten	(Genapol [®] T-080);
(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten	(Genapol [®] T-150);
(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten	(Genapol [®] T-110);
(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten	(Genapol [®] T-200);
30 (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten	(Genapol [®] T-250);
(C ₁₈ -C ₂₂)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten;	
iso-(C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten; und	

C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten (Mergital® B 25)

Hierbei stehen die EO-Einheiten für Ethylenoxid-Einheiten. Bei den Genapol®-
 Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, bei Mergital® B25 um ein
 5 Produkt der Firma Cognis.

Ebenfalls besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar
 durch radikalische Copolymerisation von

- 10 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der
 Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem
 Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem
 Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der
 Ester gebildet aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt
 15 Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



worin

- 20 x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5
 und 30, und
 R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-
 phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-
 Tris(sec-butyl)-phenylrest, oder einen Tris(styryl)phenylrest, bevorzugt
 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und
 25 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylamid,
 -Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid und Natriummethallylsulfonat,
 Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure,
 Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon,
 Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat,
 30 Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) und Makromonomeren B) im Polymer
 kann zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere hoch hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere niedrig hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%.

- 10 Die Monomerenverteilung der Comonomere A), B) und C) in den Polymeren kann alternierend, statistisch, gradientenartig oder blockartig (auch Multiblock) sein. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere beträgt bevorzugt 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere vernetzt, d.h. in das Polymer ist mindestens ein Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen einpolymerisiert.

- Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate, z.B. Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat, Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

25

Die Herstellung der Polymere erfolgt bevorzugt durch radikalische Copolymerisation, z.B. Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation.

- Besonders geeignet sind Polymere die durch Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, hergestellt wurden. Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich im Vergleich zu anderen Lösungsmittel eine spezifische Partikelgrößen-verteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann z.B. durch Laserbeugung oder Siebanalyse bestimmt
- 30

werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Korngrößenverteilung, wie sie durch Siebanalyse bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner

212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und
5 26,6 % größer 850 Mikrometer.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff,
10 ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B.

15 Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvalerionitril, sowie anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure,
20 Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

Bei der Verwendung als Kristallisationsinhibitor werden die Polymere bevorzugt in Mengen, bezogen auf die fertigen Pflanzenschutz-Formulierungen, von 0,01 bis
25 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Polymere können die Pflanzenschutz-Formulierungen einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide,
30 Nematizide und Rodentizide enthalten.

Die Verwendung der Polymere als Kristallisationsinhibitoren ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Wirkstoffe aufgrund ihrer geringen Polarität bzw. hohen Hydrophobie in Wasser schwerlöslich sind und besonders stark zur Kristallisation

- neigen. Hier sind insbesondere die Wirkstoffe aus der Klasse der Sulfonate, beispielsweise Ethofumesat und Benfuresat; Anilide, beispielsweise Propanil; Phenylharnstoffderivate, z.B. Monuron, Diuron; Azole, z.B. Amitrol; Triazine z.B. Simazin und Atrazin; Propionsäurederivate, z.B. Dalapon; Carbamate;
- 5 Pyrazolate; Tebuconazole; Hexaconazole; Phenmedipham; Desmedipham; Linuron; und Trifluralin zu nennen.

Bei den Pflanzenschutz-Formulierungen kann es sich um die verschiedensten Mittel handeln.

- 10 Bevorzugt sind emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME), Dispersionen und Mittel, die aus den vorgenannten Mitteln durch Verdünnen mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, erhältlich sind.

15

Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Verwendung insbesondere vorteilhaft ist bei emulgierbaren Konzentraten (EC) und Suspensionskonzentraten (SC).

- 20 Die emulgierbaren Konzentrate (EC) lassen sich auf einfache Weise dadurch herstellen, dass man in das oder die vorgelegte(n) Lösungsmittel die Wirksubstanz(en), das oder die Polymere und die übrigen Formulierungskomponenten eindosiert und unter Rühren löst.

- Bei der Anwendung der emulgierbaren Konzentrate (EC) werden die jeweils
- 25 erforderlichen Volumina abgemessen, in Wasser verrührt und in Form ihrer verdünnten Emulsionen auf dem Feld ausgespritzt.

- Die Pflanzenschutz-Formulierungen können neben den pestiziden Wirkstoffen und den Polymeren weitere Zusatz- und Hilfsstoffe, beispielsweise Emulgatoren,
- 30 Dispergiermittel, Lösungsmittel, Verdicker, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Riechstoffe, Farbstoffe, Antigelmittel, Netzmittel, Schutzkolloide, Dispergiermittel, Entschäumer und/oder Neutralisationsmittel enthalten.

Als Emulgatoren und Dispergiermittel eignen sich nichtionische, amphotere und anionische Tenside.

Als nichtionogene Emulgatoren bzw. Dispergiermittel sind bevorzugt

- 5 Anlagerungsprodukte von 2 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C Atomen und an Mono-, Di- und/oder Trialkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 5 bis 50 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono-
10 und -diester und Sorbitan/Sorbitolmono- und diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte. Bevorzugt sind Alkylarylethoxylate (Arkopale[®], Clariant GmbH), Nonylphenolethoxylate (Synperonic[®] NP-4, Uniquema), Alkanoylethoxylate (Genapole[®], Clariant GmbH) und Polyethylenoxid-
15 Polypropylenoxid Blockcopolymere.
- Als ampholytische Emulgatoren bevorzugt sind Di-Na-N-Lauryl-β-imidodipropionat und Lecithin.

- Als anionische Tenside bevorzugt sind Alkylsulfate, bevorzugt mit (C₁₀-C₂₄)-
20 Alkylkomponenten oder -Hydroxyalkylkomponenten, z.B. Alkylglycerinsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Oleylglycerinsulfate und Alkylarylsulfate, z.B. Alkylphenolethersulfate; Alkylsulfonate, bevorzugt mit (C₁₀-C₂₄)-Alkylkomponenten oder -Hydroxyalkylkomponenten; Alkylethersulfonate; Glycerinethersulfonate und
25 Alkylbenzolsulfonate.

Als Dispergiermittel besonders geeignet sind Lignin-Sulfitablaugen und Ethylcellulose.

- Als Lösungsmittel eignen sich bevorzugt aliphatische und aromatische
30 Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Mineralöle, Paraffine, Alkylbenzole, beispielsweise Toluol, Xylol, Naphthalinderivate, insbesondere

1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, (C₆-C₁₆)-Aromatengemische, beispielsweise Solvesso-Reihe (ESSO) mit den Typen Solvesso[®] 100 (Kp. 162-177°C), Solvesso[®] 150 (Kp. 187-207°C) und Solvesso[®] 200 (Kp. 219-282°C), (C₆-C₂₀)-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, beispielsweise die
5 Shellsol-Reihen, Typen T und K oder BP-n-Paraffine, ebenso halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlormethan, Chloroform, Chlorbenzol, Chlortoluol, Methylenchlorid, Dichlorethan, Ester, beispielsweise Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylzitat und Phthalsäure(C₁-C₂₂)-alkylester, insbesondere Phthalsäure-(C₄-C₈-alkylester), Ester
10 von Polyalkoholen, Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Alkylenmonoalkylether und -dialkylether wie z.B. Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglycol-monomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Di-n-butylformamid, Dimethylcapryl/caprin-fettsäureamid und
15 N-Alkylpyrrolidon, Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon, Isophoron, Acetophenon, Methylethylketon, Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan, Polyglykole, tierische, pflanzliche und mineralische Öle.

Um die rheologischen Eigenschaften von wässrigen oder lösungsmittelhaltigen
20 Emulsionen oder Suspensionen einzustellen, werden in der Fachliteratur eine Vielzahl von unterschiedlichen Systemen angegeben. Bekannt sind beispielsweise Celluloseether und andere Cellulosederivate (z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose), Gelatine, Stärke und Stärkederivate, Natriumalginate, Fettsäurepolyethylenglykolester, Agar-Agar, Traganth oder Dextrine. Als
25 synthetische Polymere kommen verschiedene Materialien zum Einsatz, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyvinylamide, Polysulfonsäuren, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxide, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether, sowie diverse Mischungen und Copolymerisate aus den o.a. Verbindungen,
30 einschließlich ihrer verschiedenen Salze und Ester. Diese Polymere können wahlweise vernetzt oder unvernetzt sein.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Preventol und Proxel, als Entschäumer beispielsweise Silan-Derivate, wie Poly-dimethylsiloxane und Magnesiumstearat oder perfluorierte Phosphon- oder Phosphinderivate.

- 5 Als Kältestabilisatoren können alle üblichen für diesen Zweck einsetzbaren Stoffe fungieren. Beispielfhaft seien Harnstoff, Glycerin und Propylenglykol genannt.

Als Puffer kommen alle üblichen Säuren und deren Salze in Frage. Vorzugsweise genannt seien Phosphatpuffer, Carbonatpuffer, Zitratpuffer.

10

Die Pflanzenschutz-Formulierungen besitzen bevorzugt einen pH-Wert im Bereich 2 bis 12, besonders bevorzugt 3 bis 8.

15

Die erfindungsgemäße Verwendung der Polymere als Kristallisationsinhibitor hemmend stabilisierten Pflanzenschutzmittel sind chemisch, physikalisch und sowie anwendungstechnisch ausgezeichnet lagerstabil.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

20

Beispiele

Beispiel 1: Polymer 1

- 25 In einem 1 l Quickfitkolben der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitrohre für Stickstoff und Ammoniakgas sowie Rückflussskühler versehen war wurden 500 g Toluol vorgelegt. Des weiteren wurden 3,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) vorgelegt und mit der äquivalenten Menge Ammoniak neutralisiert. Anschließend wurden 60,0 g Stearylacrylat und 30,0 g Isopropanol hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wird unter Rühren mit Stickstoff inertisiert und
- 30 mittels Heizbad auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 3,0 g AIBN als Initiator zugegeben und unter weiterem Stickstoffspülen wurde auf 80°C erhitzt. Die Mischung wurde 4 h bei der angegebenen Temperatur unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktionsführung wurde das Produkt in einen

Rotationsverdampfer überführt und das Lösemittel wurde durch Vakuumdestillation bei ca. 50°C entfernt.

Beispiel 2: Polymer 2

- 5 Analoges Vorgehen wie in Beispiel 1; des Weiteren wurden zur Vernetzung 1,0 g Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) hinzugegeben.

Beispiel 3: Polymer 3

- 10 Analoges Vorgehen wie in Beispiel 1; anstelle von Stearylacrylat wurden jedoch 28,0 g eines Esters aus Acrylsäure und einem (C₁₂-C₁₄)-Fettsäurepolyglykoether mit 7 EO-Einheiten eingesetzt.

Beispiel 4: Anwendungsbeispiel

Herstellung eines kristallisationsstabilisierten Suspensionskonzentrates (SC) aus

- | | | |
|----|---------|------------------------------------|
| 15 | 43,60 g | Atrazin (99 %) |
| | 40,30 g | Demineralisiertes Wasser |
| | 2,10 g | ®Dispergiermittel LFS |
| | 1,00 g | Polymer 1 aus Beispiel 1 |
| | 1,50 g | ®Defoamer SE 57 |
| 20 | 7,20 g | ®Kelzan S (2 %ige wässrige Lösung) |
| | 4,30 g | Ethylenglykol |

- Die Herstellung des SC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise. Bei Lagerung der Formulierung bei Raumtemperatur und 54°C kam es auch nach
- 25 längerer Zeit zu keinerlei Kristallisation des Wirkstoffes und der damit verbundenen Sedimentation, was bei einer entsprechenden Formulierung ohne Polymer 1 nicht der Fall war.

Beispiel 5: Anwendungsbeispiel

- 30 Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates (EC) aus
- | | | |
|--|---------|-------------------|
| | 42,00 g | Dimethoat |
| | 45,00 g | Cyclohexanon |
| | 6,00 g | ®Emulsogen EL 360 |

6,00 g Xylol
1,00 g Polymer 2 aus Beispiel 2

Die Herstellung des EC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise.

- 5 Bei Verdünnung des EC mittels Wasser unterblieb selbst bei Lagertemperaturen von 10°C über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein Auskristallisieren des Wirkstoffes, was bei Herstellung des oben genannten EC ohne Verwendung des Polymers 2 innerhalb von 30 min eintrat.

- 10 Beispiel 6: Anwendungsbeispiel
Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates (EC) aus

42,00 g Dimethoat
45,00 g Cyclohexanon
6,00 g [®] Emulsogen EL 360

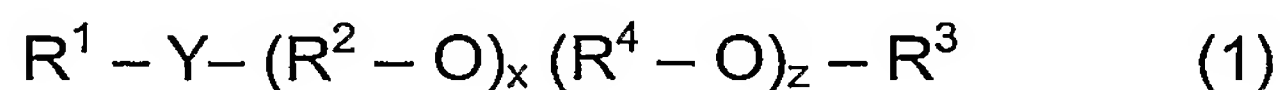
- 15 6,00 g Xylol
1,00 g Polymer 3 aus Beispiel 3

Die Herstellung des EC erfolgte in der dem Fachmann bekannten Weise.

- Bei Verdünnung des EC mittels Wasser unterblieb selbst bei Lagertemperaturen
20 von 10°C über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein Auskristallisieren des Wirkstoffes, was bei Herstellung des oben genannten EC ohne Verwendung des Polymers 2 innerhalb von 30 min eintrat.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von
- 5 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
 B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
- 10 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
 ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cyclo-
 aliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
 iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und
- 15 D) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
 als Kristallisationsinhibitor in Pflanzenschutz-Formulierungen.
- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 es sich bei den Makromonomeren B) um solche gemäß Formel (1)



handelt, worin

- 30 R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecieryl- oder Crotonylrest;
 R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen,

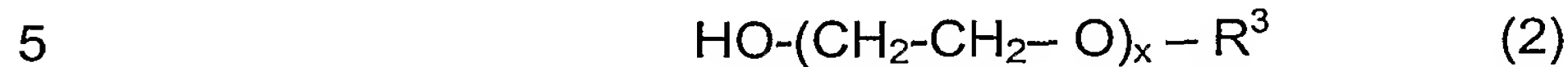
x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1;
 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
 R³ für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest, steht.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 R¹ für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;
 R² und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-Alkylen oder C₃-Alkylen;
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x + z$ größer oder gleich 1;
 R³ für einen aliphatischen (C₄-C₂₂)- Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C₁₀- C₂₂)- Alkyl- oder Alkenylrest;
 einen Phenylrest;
 einen (C₁-C₂₂)-Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- und (n-Butyl)-Alkylphenylrest;
 einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)phenylrest und Tris(n-Butyl)phenylrest; oder
 einen Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Rest R³ um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von
 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

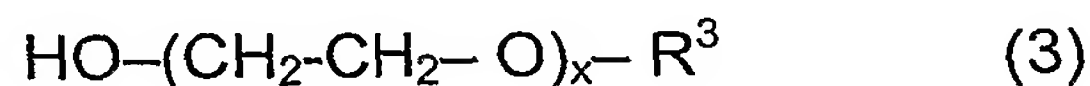
R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- 10 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethacrylamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz),
15 t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe der
20 (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten;
C₁₁-Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten,
(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten,
(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten,
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten,
25 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten,
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten,
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten,
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten,
(C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten,
30 iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten und/oder
C₂₂-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten handelt.

8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest, und Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethyleacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%, beträgt.

10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 0,1 bis

50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, beträgt.

11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
5 gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.

12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
10 gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.

15

14. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenschutz-Formulierungen, bezogen auf die fertigen Formulierungen, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, Polymere enthalten.

20

15. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenschutz-Formulierungen als pestizide Wirkstoffe einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und Rodentiziden enthalten.

25

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den pestiziden Wirkstoffen um Sulfonate, Anilide, Phenylharnstoffderivate, Azole, Triazine, Propionsäurederivate, Carbamate, Pyrazolate, Tebuconazole, Hexaconazole, Phenmedipham, Desmedipham, Linuron und/oder Trifluralin
30 handelt.

17. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um

emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME), Dispersionen handelt.

- 5 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um emulgierbare Konzentrate (EC) oder Suspensionskonzentrate (SC) handelt.

- 10 19. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um solche handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man emulgierbare Konzentrate (EC), Öl-in-Wasser Emulsionen (EW), Wasser-in-Öl Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionen (SE), Suspensionen, Mikroemulsionen (ME) oder Dispersionen mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, verdünnt.

15

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutz-Formulierungen um solche handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man emulgierbare Konzentrate (EC) oder Suspensionskonzentrate (SC), mit Wasser und/oder Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, verdünnt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP02/14367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L51/00 C08F290/06 C08F291/00 C08F265/00 C08F265/10
A01N37/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K A01N C08L C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 069 142 A (CLARIANT GMBH) 17 January 2001 (2001-01-17) * Seite 7, Zeile 50-58 ; Ansprüche 4,1-3, 16 ; Seite 2, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 47 ; Seite 5, Zeile 20-21,16 ; Seite 6, Zeile 27 * page 5, line 14 -page 7, line 8; claims 1-16 ---	1-20
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) Spalte 9, Zeile 30-31, in besonders "in the field of agriculture for plant raising." ; Ansprüche 6, 1-11, 18 * column 7, line 44-53 --- -/--	1-20



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2003

Date of mailing of the international search report

09/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP02/14367

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24 August 2000 (2000-08-24) * Ansprüche 25, 26, 1-24 ; Seite 6, Zeile 53 ; Seite 7, Zeile 3-4 ; Seite 7, Zeile 30-32 * page 5, line 20 -page 8, line 40 ---	1-20
A	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) * Ansprüche 27, 20 ; Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 7, Zeile 9 ; Spalte 5, Zeile 5-16 ; Ansprüche 21-26, 5-10 * ---	1-20
A	US 4 859 458 A (SALAMONE ANN B ET AL) 22 August 1989 (1989-08-22) * Ansprüche 1,6 ; Spalte 4, Zeile 65 ; Spalte 5, Zeile 5-10 ; Spalte 7, Zeile 50-55 ; Spalte 8, Zeile 1-10 * column 2, line 1 -column 8, line 45 ---	1-20
A	EP 1 059 316 A (CLARIANT GMBH) 13 December 2000 (2000-12-13) * Ansprüche 1,2 ; Seite 8, Zeile 32-35 * page 8, line 47-51; table 1 ---	1-20
P,A	EP 1 251 142 A (CLARIANT GMBH) 23 October 2002 (2002-10-23) * Ansprüche 5, 1-18 ; Seite 6, Zeile 53, 56 * -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP02/14367

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1069142	A	17-01-2001	DE	10029462 A1	03-01-2002
			BR	0002793 A	13-03-2001
			EP	1069142 A1	17-01-2001
			JP	2001081148 A	27-03-2001
US 5837789	A	17-11-1998	DE	19646484 A1	22-05-1997
			AT	183526 T	15-09-1999
			AU	718132 B2	06-04-2000
			AU	7627396 A	11-06-1997
			BR	9611469 A	15-06-1999
			CA	2236504 A1	29-05-1997
			CN	1207745 A	10-02-1999
			DE	59602822 D1	23-09-1999
			WO	9719116 A1	29-05-1997
			EP	0862590 A1	09-09-1998
			ES	2138385 T3	01-01-2000
			JP	2002515079 T	21-05-2002
			PL	326840 A1	26-10-1998
			RU	2193045 C2	20-11-2002
			TR	9800900 T2	21-12-1999
			TW	438821 B	07-06-2001
DE 19907587	A	24-08-2000	DE	19907587 A1	24-08-2000
			AT	222746 T	15-09-2002
			DE	50000418 D1	02-10-2002
			DK	1154751 T3	14-10-2002
			WO	0049998 A1	31-08-2000
			EP	1154751 A1	21-11-2001
			JP	2002537315 A	05-11-2002
US 4521578	A	04-06-1985	DK	456884 A	27-03-1985
			EP	0137412 A2	17-04-1985
			NO	843841 A	27-03-1985
US 4859458	A	22-08-1989	NONE		
EP 1059316	A	13-12-2000	DE	19926355 A1	14-12-2000
			EP	1059316 A1	13-12-2000
			NO	20002994 A	11-12-2000
			US	6395853 B1	28-05-2002
EP 1251142	A	23-10-2002	DE	10119338 A1	24-10-2002
			EP	1251142 A1	23-10-2002
			JP	2003012443 A	15-01-2003
			US	2003004241 A1	02-01-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L51/00 C08F290/06 C08F291/00 C08F265/00 C08F265/10
A01N37/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61K A01N C08L C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 069 142 A (CLARIANT GMBH) 17. Januar 2001 (2001-01-17) * Seite 7, Zeile 50-58 ; Ansprüche 4,1-3, 16 ; Seite 2, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 47 ; Seite 5, Zeile 20-21,16 ; Seite 6, Zeile 27 * Seite 5, Zeile 14 -Seite 7, Zeile 8; Ansprüche 1-16	1-20
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Spalte 9, Zeile 30-31, in besonders "in the field of agriculture for plant raising." ; Ansprüche 6, 1-11, 18 * Spalte 7, Zeile 44-53 -/--	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 07 587 A (BASF AG) 24. August 2000 (2000-08-24) * Ansprüche 25, 26, 1-24 ; Seite 6, Zeile 53 ; Seite 7, Zeile 3-4 ; Seite 7, Zeile 30-32 * Seite 5, Zeile 20 -Seite 8, Zeile 40 ---	1-20
A	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4. Juni 1985 (1985-06-04) * Ansprüche 27, 20 ; Spalte 5, Zeile 44 - Spalte 7, Zeile 9 ; Spalte 5, Zeile 5-16 ; Ansprüche 21-26, 5-10 * ---	1-20
A	US 4 859 458 A (SALAMONE ANN B ET AL) 22. August 1989 (1989-08-22) * Ansprüche 1,6 ; Spalte 4, Zeile 65 ; Spalte 5, Zeile 5-10 ; Spalte 7, Zeile 50-55 ; Spalte 8, Zeile 1-10 * Spalte 2, Zeile 1 -Spalte 8, Zeile 45 ---	1-20
A	EP 1 059 316 A (CLARIANT GMBH) 13. Dezember 2000 (2000-12-13) * Ansprüche 1,2 ; Seite 8, Zeile 32-35 * Seite 8, Zeile 47-51; Tabelle 1 ---	1-20
P,A	EP 1 251 142 A (CLARIANT GMBH) 23. Oktober 2002 (2002-10-23) * Ansprüche 5, 1-18 ; Seite 6, Zeile 53, 56 * -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP02/14367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1069142	A	17-01-2001	DE 10029462 A1 BR 0002793 A EP 1069142 A1 JP 2001081148 A	03-01-2002 13-03-2001 17-01-2001 27-03-2001
US 5837789	A	17-11-1998	DE 19646484 A1 AT 183526 T AU 718132 B2 AU 7627396 A BR 9611469 A CA 2236504 A1 CN 1207745 A DE 59602822 D1 WO 9719116 A1 EP 0862590 A1 ES 2138385 T3 JP 2002515079 T PL 326840 A1 RU 2193045 C2 TR 9800900 T2 TW 438821 B	22-05-1997 15-09-1999 06-04-2000 11-06-1997 15-06-1999 29-05-1997 10-02-1999 23-09-1999 29-05-1997 09-09-1998 01-01-2000 21-05-2002 26-10-1998 20-11-2002 21-12-1999 07-06-2001
DE 19907587	A	24-08-2000	DE 19907587 A1 AT 222746 T DE 50000418 D1 DK 1154751 T3 WO 0049998 A1 EP 1154751 A1 JP 2002537315 A	24-08-2000 15-09-2002 02-10-2002 14-10-2002 31-08-2000 21-11-2001 05-11-2002
US 4521578	A	04-06-1985	DK 456884 A EP 0137412 A2 NO 843841 A	27-03-1985 17-04-1985 27-03-1985
US 4859458	A	22-08-1989	KEINE	
EP 1059316	A	13-12-2000	DE 19926355 A1 EP 1059316 A1 NO 20002994 A US 6395853 B1	14-12-2000 13-12-2000 11-12-2000 28-05-2002
EP 1251142	A	23-10-2002	DE 10119338 A1 EP 1251142 A1 JP 2003012443 A US 2003004241 A1	24-10-2002 23-10-2002 15-01-2003 02-01-2003